

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-068467

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06
H05B 33/10

(21)Application number : 2002-173528

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 14.06.2002

14.06.2002

(72)Inventor : IWAWAKI HIRONOBU

TSUBOYAMA AKIRA

OKADA SHINJIRO

TAKIGUCHI TAKAO

IGAWA SATOSHI

KAMATANI ATSUSHI

MORIYAMA TAKASHI

MIURA KIYOSHI

KOGORI MANABU

(30)Priority

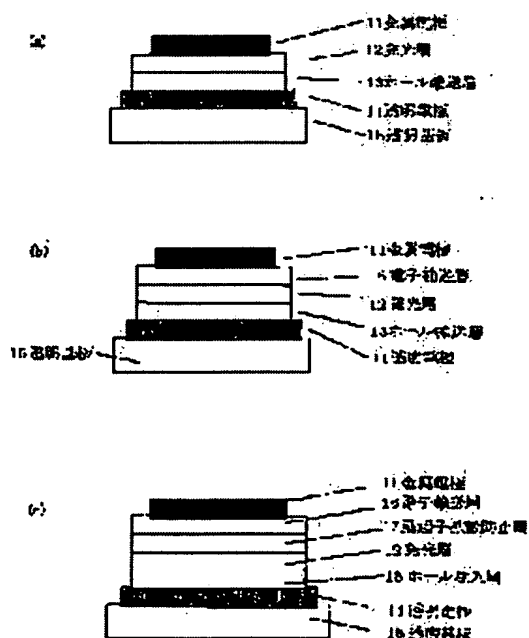
Priority number : 2001181158 Priority date : 15.06.2001 Priority country : JP

(54) LIGHT-EMITTING ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting element which emits light in high efficiency, which is superior in durability, and which keeps high luminance for a long period.

SOLUTION: In the light-emitting element having at least one layer of an organic compound layer between a pair of electrodes, at least one layer of the organic compound layer has at least one kind of metal coordinating compound, and the content of the decomposition product or the raw material of the metal coordinating compound contained in the organic compound layer to have the metal coordinating compound is 0.5 wt.% or less.



* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a light emitting device which has much more organic compound layer at least in inter-electrode [of a couple], A light emitting device, wherein content of a decomposition product of said metal coordination compound or material contained in an organic compound layer which at least one layer of this organic compound layer carries out a kind owner of the metal coordination compound at least, and has this metal coordination compound is 0.5 or less % of the weight.

[Claim 2]The light emitting device according to claim 1, wherein content of a decomposition product of said metal coordination compound or material is 0.1 or less % of the weight.

[Claim 3]The light emitting device according to claim 1 or 2, wherein a decomposition product or material of said metal coordination compound is the synthetic powder used as a ligand used in the case of composition of this metal coordination compound.

[Claim 4]The light emitting device according to any one of claims 1 to 3, wherein said metal coordination compound is a luminescent material.

[Claim 5]The light emitting device according to any one of claims 1 to 4, wherein said metal coordination compound is an iridium coordinated complex.

[Claim 6]The light emitting device according to claim 5, wherein a ligand of said iridium coordinated complex is an organic fluoride ghost.

[Claim 7]The light emitting device according to any one of claims 1 to 6, wherein said metal coordination compound is a phosphorescence luminescence luminescent material.

[Claim 8]A manufacturing method of the light emitting device according to any one of claims 1 to 7 having the process of forming an organic compound layer which has a metal coordination compound on vacuum evaporation conditions from which content of a decomposition product of a metal coordination compound or material will be 0.5 or less % of the weight.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the light emitting device which used the organic compound.

It is related with an organic electroluminescence element with high efficiency stable by reducing the impurity which originates in the metal coordination compound in an element in more detail (organic EL device).

[0002]

[Description of the Prior Art]As for the organic EL device, the application study is energetically performed as high speed response nature or an efficient light emitting device. the -- being fundamental -- composition -- drawing 1 -- (-- a --) - (-- b --) -- having been shown -- [-- for example, -- Macromol . -- Symp . -- 125 -- one - 48 (1997) -- reference --] .

[0003]As shown in drawing 1, generally an organic EL device comprises a two or more layers organic layer layer between the transparent electrode 14 and the metal electrode 11 on the transparent substrate 15.

[0004]An organic layer consists of the luminous layer 12 and the hole transporting bed 13 in drawing 1 (a). ITO with a big work function, etc. are used as the transparent electrode 14, and the good hole pouring characteristic from the transparent electrode 14 to the hole transporting bed 13 is given. The good electron injection nature to an organic layer is given using the small metallic material of work functions, such as an alloy using aluminum, magnesium, or them as the metal electrode 11. 50-200-nm thickness is used for these electrodes.

[0005]The aluminum quinolinol complex (Alq3 which shows the example of representation to ** 1) etc. which have electron transport property and a luminescent characteristic are used for the luminous layer 12. The material which has electron-donative [, such as a biphenyl diamine derivative (alpha-NPD which shows the example of representation to ** 1),], for example is used for the hole transporting bed 13.

[0006]When an electric field is impressed so that the element which constituted more than shows a rectifying action, and it may become the negative pole about the metal electrode 11 and it may become the anode about the transparent electrode 14, an electron is poured into the luminous layer 12 from the metal electrode 11, and a hole is poured in from the transparent electrode 15.

[0007]Within the luminous layer 12, an exciton arises by recombination and the hole and electron which were poured in emit light. At this time, the role of an electronic blocking layer is played, the recombination efficiency of 12/of luminous layer hole transporting bed 13 interface increases, and luminous efficiency goes up the hole transporting bed 13.

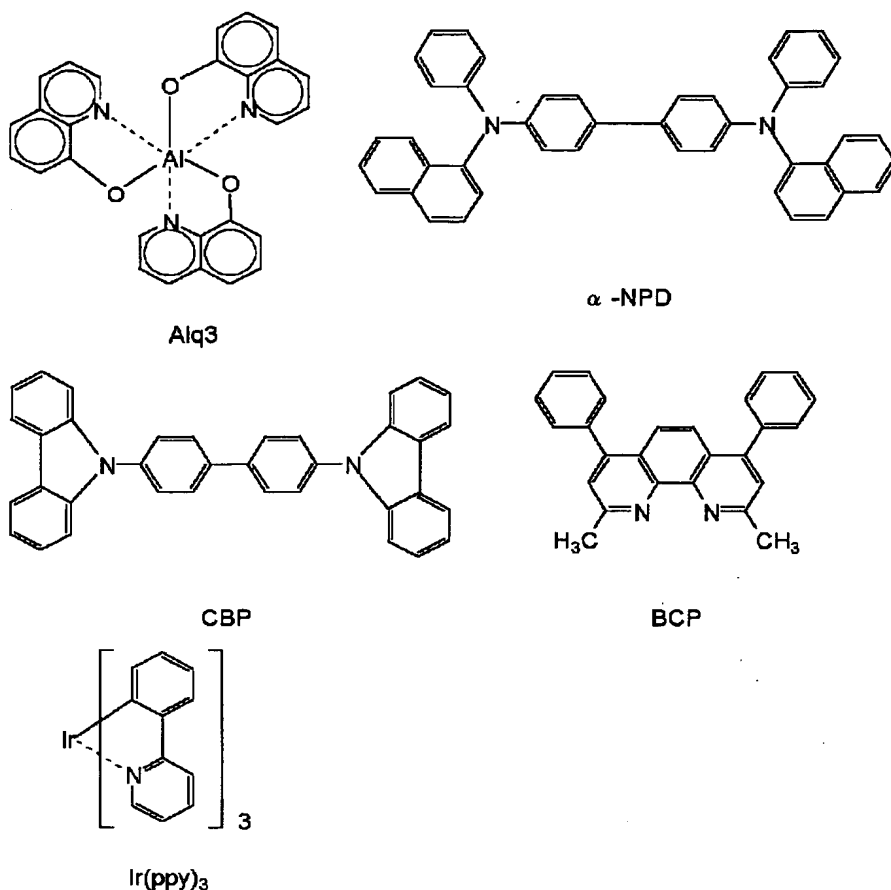
[0008]In drawing 1 (b), the electron transport layer 16 is formed between the metal electrode 11 of drawing 1 (a), and the luminous layer 12. Luminescence, and an electron and hole transportation can be separated and efficient luminescence can be performed by having more effective career blocking composition. As the electron transport layer 16, an oxadiazole derivative etc. can be used, for example.

[0009]Fluorescence in case luminescence generally used for the organic EL device until now will be from the singlet exciton of the molecule of a luminescence center in a ground state is taken out. Examination of the element which, on the other hand, does not use the firefly luminescence which went via the singlet exciton, but uses phosphorescence luminescence which went via the triplet exciton is made. the typical literature announced -- literature 1:Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. -- F.O'Brien et al..) Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422 (1999), Literature 2:Very high-efficiency green organic light-emitting devicesbased on electrophosphorescence (M. -- A.Baldo et al..) It is Applied Physics Letters Vol 75 and No1 p4 (1999).

[0010]In these articles, 4 lamination of the organic layer shown in drawing 1 (c) is mainly used. It consists of the hole transporting bed 13 from the anode side, the luminous layer 12, the exciton diffusion prevention layer 17, and the electron transport layer 16. The material used is the carrier transport material and phosphorescence luminescence material which are shown in ** 1. The abbreviation of each material is as follows.

Alq3: Aluminum quinolinol complex alpha-NPD : N4, N4'-Di-naphthalen-1-yl-N4, and N4 -- '-diphenyl-biphenyl-4 and 4' - diamineCBP:4 and 4' - N, N' - dicarbazole-biphenylBCP:2 and 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1,10-phenanthrolinePtOEP:platinum-octaethyl porphyrin-complex Ir(ppy)₃: Iridium phenyl pyrimidine complex [0011]

[Formula 1]



[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Especially in the organic EL device using the above and phosphorescence luminescence, luminescence degradation of an energization condition poses a problem. Although the cause of luminescence degradation of a phosphorescence light emitting device is not clear, generally since 3-fold paragraph life is longer than 1-fold paragraph life triple or more figures, Since a molecule is left for a long time by the energy-rich state, it is thought that a reaction with a circumference substance, formation of an excitation polymer, change of the molecule fine structure, a structural change of a circumference substance, etc. will take place.

[0013] Anyway, although high luminous efficiency is expected from a phosphorescence light emitting device, energization degradation poses a problem by one side.

[0014] Then, this invention is efficient light, it is excellent in endurance and an object of this invention is to provide the light emitting device and display which maintain a long period high-intensity.

[0015]

[Means for Solving the Problem] Paying attention to a metal complex compound as a result of inquiring wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved, a decomposition product from a metal complex compound finds out having affected the early characteristic and durable performance strongly, and this invention persons came to

complete this invention.

[0016]Namely, in a light emitting device which has organic compound layer with light emitting device of this invention much more at least to inter-electrode [of a couple], At least one layer of this organic compound layer carries out a kind owner of the metal coordination compound at least, and content of a decomposition product of said metal coordination compound or material contained in an organic compound layer which has this metal coordination compound is characterized by being 0.1 or less % of the weight preferably 0.5 or less % of the weight.

[0017]In a light emitting device of this invention, it is preferred that a decomposition product or material of said metal coordination compound is the synthetic powder used as a ligand used in the case of composition of this metal coordination compound.

[0018]It is preferred that said metal coordination compound is a luminescent material.

[0019]It is preferred that said metal coordination compound is an iridium coordinated complex, and it is more preferred that the ligand is an organic fluoride ghost.

[0020]It is preferred that said metal coordination compound is a phosphorescence luminescence luminescent material.

[0021]A manufacturing method of the above-mentioned light emitting device has the process of forming an organic compound layer which has a metal coordination compound on vacuum evaporation conditions from which content of a decomposition product of a metal coordination compound or material will be 0.5 or less % of the weight.

[0022]

[Embodiment of the Invention]In order to raise the luminous efficiency of an EL element, it cannot be overemphasized that the light quantity child yield of the luminescence center material itself is large. However, what energy transfer between host hosts or between host guests can be performed efficiently poses a big problem. Although luminescence degradation of a cause by energization is not clear for the moment, it is assumed that it is based on degradation of the material of the luminescence center material itself, the thing relevant to the environmental variation of the luminescent material by the circumference molecule, or a carrier transport layer, etc. at least.

[0023]The light emitting device of this invention is a light emitting device which has much more organic compound layer at least in inter-electrode [of a couple]. It is not limited especially as lamination of a light emitting device, but composition as shown in drawing 1 is mentioned.

[0024]The content of the decomposition product of the metal coordination compound in which the light emitting device of this invention is contained in the organic compound layer in which at least one layer of an organic compound layer carries out a kind owner of the metal coordination compound at least, and has a metal coordination compound, or material is 0.1 or less % of the weight preferably 0.5 or less % of the weight. If the content of the decomposition product of a metal coordination compound or material is 0.5 or less % of the weight, it excels in endurance and, in the case of the light emitting device using

phosphorescence luminescence, excels also at an initial characteristic.

[0025]It was judged whether oxygen **** of the judgment method of the phosphorescence by this invention would be carried out. If a compound is dissolved in chloroform, an optical exposure is carried out and photoluminescence is compared with the solution which carried out oxygen substitution, and the solution which carried out the nitrogen purge, the solution, as for, the solution which carried out oxygen substitution carried out the nitrogen purge to luminescence originating in a compound hardly being seen is distinguishable by the ability of photoluminescence to be checked. Hereafter, about the compound of this invention, when [all] there is no special notice, it is checking that it is phosphorescence by this method.

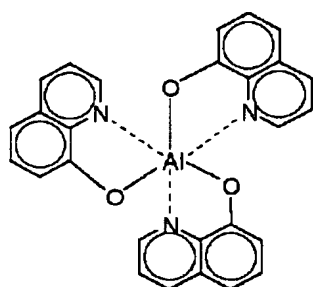
[0026]Here with the decomposition product of a metal coordination compound, or material. For example, it is the synthetic powder used as the ligand used in the case of composition of a metal coordination compound, etc., and all are included, although refining is insufficient and it generates in what is being mixed into a metal coordination compound as an unreacted substance from the beginning, and the pyrolysis by heating at the time of vacuum evaporation.

[0027]As for the metal coordination compound in this invention, it is preferred that it is a luminescent material, and it is more preferred that it is a phosphorescence luminescence luminescent material, and it is preferred that it is an iridium coordinated complex, and it is more preferred that the ligand is an organic fluoride ghost.

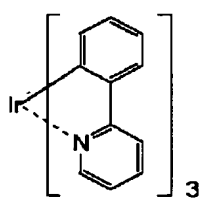
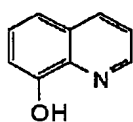
[0028]Although a metal coordination compound and its decomposition product, or material in particular is not limited, a thing as shown below is mentioned, for example.

Ir Complex A: Iridium benzo thienyl 4-trifluoromethyl pyridine- complex Ir complex B: Iridium thienyl 4-thienyl pyridine- complex [0029]

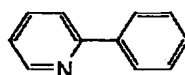
[Formula 2]



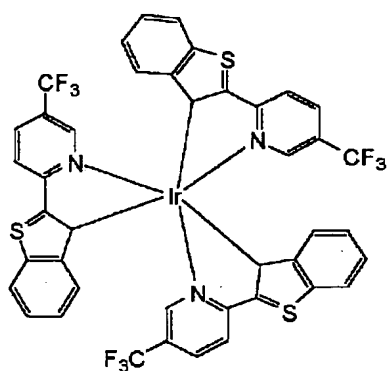
Alq3

Ir(ppy)₃

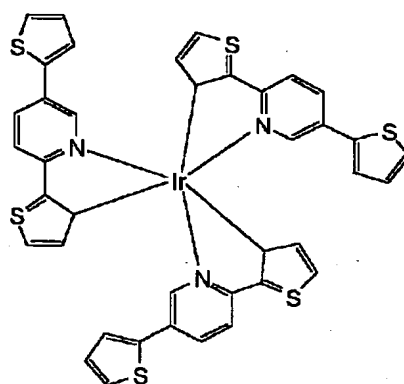
8キノリノール



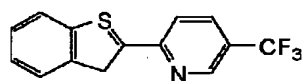
フェニルピリジン



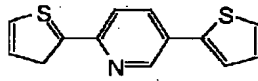
I r 錯体 A



I r 錯体 B



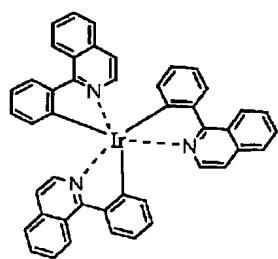
ベンゾチエニル-4-トリフルオロメチル-ピリジン



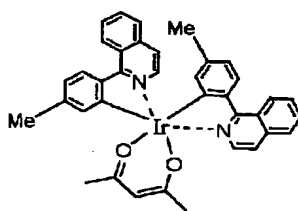
チエニル-4-チエニルピリジン

[0030]

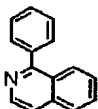
[Formula 3]



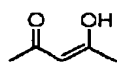
Ir(piq)3



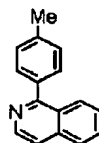
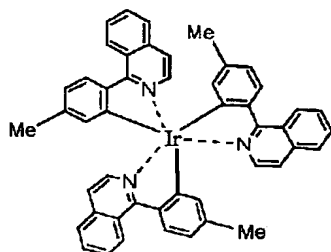
Ir(4mpiq)2acac



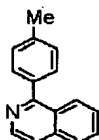
1-フェニルイソキノリン



アセチルアセトン

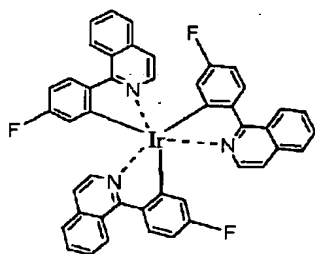
1-(4-メチルフェニル)
イソキノリン

Ir(4mpiq)3

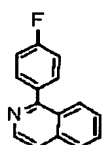
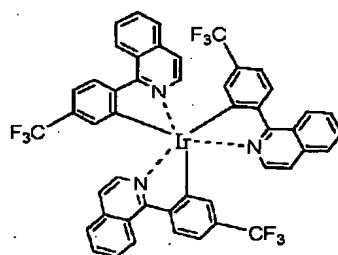
1-(4-メチルフェニル)
イソキノリン

[0031]

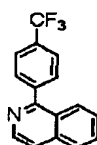
[Formula 4]



Ir(4Fpiq)3

1-(4-フルオロフェニル)
イソキノリン

Ir(4CF3piq)3

1-(4-トリフルオロメチル
フェニル) イソキノリン

[0032]Phosphorescence luminescence is luminescence from an excitation triplet state, and in order to raise the luminous efficiency, it is important to enlarge luminescence transition probability from an excitation triplet state to a ground state.

[0033]In order to raise this luminescence transition probability, it is common to use what is called a heavy element effect using elements with a big atomic weight, such as iridium and platinum, like the above-mentioned luminescent material used for this invention. In order to have a luminous wavelength in a light range furthermore, it is effective to use the compound which has comparatively big molecular weights, such as aromatic compounds, in a ligand, and has conjugate structure. Therefore, metal and a ligand will use a heavy atom group, and the molecular weight of a luminescent material will become large like the metal coordination compound which uses especially iridium as a central metal.

[0034]On the other hand, when a molecular weight becomes large, sublimation temperature at the time of vacuum deposition is also in a tendency which becomes high. According to this invention person's measurement, in $\text{Ir}(\text{pic})_3$, a molecular weight is 805 and sublimation temperature is 267 **. On the other hand in the molecular weight 459, sublimation temperature was 202 ** Alq_3 .

[0035]Therefore, since sublimation temperature becomes high and temperature at the time of vacuum evaporation becomes high, as for a metal coordination compound of phosphorescence luminescence, a pyrolysis at the time of vacuum deposition poses a problem. In order to introduce a substituent into a ligand of aromatic compounds further in order to obtain especially red light material, and to lengthen conjugate length of a pi electron, a molecular weight tends to increase further. Therefore, about red light material, a pyrolysis at the time of vacuum evaporation happens easilier, and it has become a cause which worsens element characteristics, such as a luminescence life. This is a problem common to all the phosphorescence luminescent materials using other metal coordination compounds, such as a rhenium, platinum, a europium, and copper.

[0036]As explained above, if sublimation temperature of material to be used is low, it becomes low, and impurity quantity at the time of vacuum evaporation will fall, and evaporation temperature can also lengthen an element life at the time of energizing for an element and making it emit light. When vapor-depositing a luminescent material currently used for this invention, if it continues applying heat for a long time, it will check that the amount of decomposition increases. Therefore, it becomes important to lower evaporation temperature also in respect of calling it production stability at the time of mass-producing.

[0037]In this invention, when it vapor-deposited at 0.1nm/[a second and] and 0.5nm/second in speed, a decomposition product was measured about a thing to be vapor-deposited and residue in a boat. As a result, a rate of a decomposition product had [of heating conditions] less loose 0.1nm/second, and that an element life becomes long also found out.

[0038]recently, with a metal coordination compound which uses iridium as a central metal, it

had an acetylacetonate ligand and what has good luminous efficiency was announced (High-efficiency red electrophosphorescence devices (Chihaya Adachi et al.)) Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 11, 12 March 2001.

[0039] However, the stability of a metal complex with an acetylacetonate ligand, When a metal coordination compound which a phenylisoquinoline configured [2] and configured acetylacetonate one time, and 3 coordination objects which three phenylisoquinolines configured compared, in a direction of an element using 3 coordination objects, a luminescence life of an element found out a long time. When the two above-mentioned metal coordination compounds were vapor-deposited under the same conditions, both residue in a boat at the time of vacuum evaporation and a substrate vacuum evaporation thing were understood that a decomposition product rate has few 3 coordination objects. Two coordination objects in which this has an acetylacetonate ligand show that there are many pyrolyses at the time of vacuum evaporation compared with 3 coordination objects.

[0040] As stated above, it becomes important to reduce a pyrolysis of a metal coordination compound made to sublime. So, in this invention, it tried to introduce fluoride into a ligand, to reduce this sublimation temperature further, and to reduce a pyrolysis at the time of sublimation.

[0041]

[Example] Hereafter, this invention is explained while an example is shown.

[0042] Measurement of the life (durable characteristic) of a light emitting device doubled initial luminescence intensity with 1000 cd/m^2 , measured reduction in light emitting luminance, and measured time until it becomes 500 cd/m^2 .

[0043] The element of the lamination shown in below <Examples 1-4 and the comparative examples 1-2> was produced.

Glass substrate/ITO(70 nm)/alphaNPD(50 nm)/Alq3 (50 nm) / AlLi (1.8 % of the weight of Li (s), 3 nm) / aluminum (100 nm)

[0044] The Al electrode was formed with the vacuum deposition method (below degree-of-vacuum 10^{-4} Pa) from the organic compound layer.

[0045] About Alq3 which is a metal coordination compound, it checked that purity was not less than 99.9%, and also checked that the eight quinolinol by which the proton was added to the ligand which is a resolvability living thing of Alq3 did not exist as an impurity. Although three layers of vapor-deposited Alq(s) were inspected, it checked that an eight quinolinol did not exist in this, either.

[0046] At the time of Alq3 stratification, vapor codeposition of the eight quinolinol was carried out at a rate shown in Table 1.

[0047] When voltage was impressed to these elements, luminescence from Alq3 was checked. A direct current of 10 mA/cm^2 was impressed in dry nitrogen by having used ITO as the anode, and the durable characteristic was evaluated. A result is shown in Table 1.

[0048]

[Table 1]

	8キノリノール含有量 (重量%)	半減時間 (hr)
実施例 1	0.05	750
実施例 2	0.10	800
実施例 3	0.30	550
実施例 4	0.50	500
比較例 1	1	120
比較例 2	2	50

[0049]As shown in Table 1, it turned out that the content of 8 quinolinol becomes especially good in endurance, and is still better by 0.1 % of the weight at 0.5 or less % of the weight, and the content of 8 quinolinol has influenced in durable performance strongly. It is thought that 8 quinolinol is carrying out the same shape and checks a current characteristic and a luminescent characteristic that it is easy to meet with a metal coordination compound especially except the ligand and hydrogen atom of Alq3 metal coordination compound. It is important to remove the compound originating in the ligand of the metal coordination compound which are these inhibitor.

[0050]Although 8 quinolinols were made to mix intentionally, this example of refining is [that 8 quinolinols are actually mixed at the time of Alq3 vacuum evaporation] insufficient, and it can consider the case where 8 quinolinols remain as an unreacted substance into material from before vacuum evaporation, and the case where it is heated at the time of vacuum evaporation, and is decomposed with the heat, by it.

[0051]0.1 or less % of the weight of durable performance is [the content of the decomposition product of a metal coordination compound / below 0.5% weight] anyway, preferably good.

[0052]The phosphorescence light emitting device of the lamination shown in below <Examples 5-8 and the comparative examples 3-4> was produced.

Glass substrate/ITO(70 nm)/alphaNPD(50 nm)/CBP:Ir(ppy)₃(7%)/BCP(20 nm)/Alq3(50 nm)/AlLi (1.8 % of the weight of Li(s), 3 nm) / aluminum (100 nm)

[0053]Ir(ppy)₃ used for this example was compounded by the following synthetic pathways using Ir(acac)₃ (tris-acetylacetonate iridium complex).

Ir(acac)₃ + phenylpyridine -> Ir(ppy)₃ [0054]Like the last example, Ir(ppy)₃ and Alq3 which is a metal coordination compound was refined in not less than 99.9% of purity.

Phenylpyridine was made to mix like a last example at a rate shown in Table 2 at the time of the CBP:Ir(ppy)₃ stratification.

[0055]** et al. -- ** -- when voltage was impressed to the element, luminescence from Ir(ppy)₃ was checked. The durable characteristic was evaluated like the last example. A result is shown in Table 2.

[0056]

[Table 2]

	フェニルピリジン含有量 (重量%)	半減時間 (hr)
実施例 5	0.05	250
実施例 6	0.10	240
実施例 7	0.30	140
実施例 8	0.50	140
比較例 3	1	50
比較例 4	2	55

[0057]In order to raise durable performance, 0.1 or less % of the weight has the content of the phenylpyridine which is a decomposition product from Ir(ppy)_3 which is a metal coordination compound preferably good as shown in Table 2 0.5 or less % of the weight like Examples 1-4.

[0058]In this phosphorescence light emitting device, a decomposition product is remarkable at 0.5 or less % of the weight, and an initial characteristic is improved. That is, when phenylpyridine content compared 0.5 % of the weight with 1.0 % of the weight and the same voltage is applied, light emitting luminance more than doubles. The phenomenon which an initial characteristic when the concentration of this impurity is low improves is a phenomenon which is not in the fluorescent light emitting device of Examples 1-4. It is a phenomenon peculiar to a phosphorescence light emitting device.

[0059]It was checked by the phosphorescence light emitting device by this example that this invention is useful. It became clear that the initial characteristic which is not in a fluorescent device is also improved.

[0060]Except having made thienyl 4-thienyl pyridine mix at a rate shown in Table 3 using the Ir complex B (not less than 99.9% of purity) shown in ** 2 as Examples 9-12 and a <comparative example 5-6> luminescent material, the element was produced like Examples 5-8, and the durable characteristic was evaluated. A result is shown in Table 3.

[0061]

[Table 3]

	チエニル-4-チエニル ピリジン含有量 (重量%)	半減時間 (hr)
実施例 9	0.05	350
実施例 10	0.10	360
実施例 11	0.30	140
実施例 12	0.50	140
比較例 5	1	50
比較例 6	2	45

[0062]The phosphorescence light emitting device of the same lamination was produced using the same material as Examples 13-15 and the <comparative example 7> examples 5-8. However, Ir(ppy)_3 which is a luminescent material gave the difference to the purity before vacuum evaporation according to the difference of the degree of refining using three

sorts, what carried out column purification, the thing generated in recrystallization, and the thing which carried out sublimation generation.

[0063]When component analysis of the thing which carried out vacuum deposition of the Ir (ppy)₃ to the glass substrate with the host material was conducted as preliminary experiment, they were 1% (comparative example 7), 0.5% (example 15), 0.2% (example 14), and 0.07% (example 13). The phenylpyridine of these impurities was the main ingredients.

[0064]The durable characteristic was evaluated like the old example using these elements. A result is shown in Table 4.

[0065]

[Table 4]

	不純物含有量 (重量%)	半減時間 (hr)
実施例 13	0.07	380
実施例 14	0.20	240
実施例 15	0.50	200
比較例 7	1	60

[0066]As shown in Table 4, like the old example, also in this example, impurity (phenylpyridine) content is 0.1 or less % of the weight more preferably 0.5 or less % of the weight, and it became clear that durable performance improves remarkably.

[0067]The phosphorescence light emitting device of the same lamination was produced using the same material as Example 16 and the <comparative example 8> examples 5-8. In this example, speed at the time of the vacuum deposition of a luminous layer was carried out in 0.1nm (example 16)/[a second and] and 0.7nm (comparative example 7)/[a second and].

[0068]When the thing which vapor-deposited the luminous layer on the glass substrate was analyzed as preliminary experiment, the impurity content was 0.2 % of the weight in 0.1nm (example 16)/[in a second], and was 0.7 % of the weight in 0.7nm (comparative example 7)/[in a second]. The main ingredients of the impurity were phenylpyridine.

[0069]The durable characteristic was evaluated like the old example using these elements. A result is shown in Table 5.

[0070]

[Table 5]

	配位子含有量 (重量%)	半減時間 (hr)
実施例 16	0.20	200
比較例 8	0.70	60

[0071]As shown in Table 5, durable performances differ with the difference of the impurity (phenylpyridine) concentration by an evaporation rate. This reason is because the difference arose and durable performance was reduced with it to such an extent that the impurity of a main ingredient was simultaneously vapor-deposited for the ligand which

separated from metal by the speed of vacuum deposition.

[0072]The element was produced like Examples 5-8 except having carried out vacuum deposition speed of the luminous layer in 0.1nm (example 17)/[a second and] and 0.5nm (comparative example 9)/[a second and], using Ir(piq)3 as Example 17 and a <comparative example 9> luminescent material.

[0073]When the film separately vapor-deposited as a luminous layer on the glass substrate was analyzed, the impurity content was 0.3 % of the weight in Example 17, it was 3.0 % of the weight in the comparative example 9, and the main ingredients of the impurity were 1-phenylisoquinoline. Analytical method flushed the film which formed membranes by chloroform, and applied the washings to high pressure liquid chromatography (Jasco ultraviolet-rays detector UV-970 is used) by making methanol into an eluate. The content (% of the weight) of the impurity measured simply the area of the component peak which a detector outputs, and determined it.

[0074]The durable characteristic was evaluated like the old example using these elements. A result is shown in Table 6.

[0075]

[Table 6]

	不純物含有量		半減時間 (h)	蒸着時 ₁ 温度 (℃)
	膜内残渣 (重量%)	基板蒸着物 (重量%)		
実施例 17	0.3	0.3	600	309
比較例 9	4.0	3.0	50	335

[0076]As shown in Table 6, durable performances differ with the difference of the impurity concentration by an evaporation rate. This reason is because the difference arose and durable performance was reduced with it like Example 16 to such an extent that the impurity of a main ingredient was simultaneously vapor-deposited for the ligand which separated from metal by the speed of vacuum deposition.

[0077]Except having used Ir(4mpiq)3 (example 18) and Ir(4mpiq)2acac (comparative example 10) as Example 18 and a <comparative example 10> luminescent material, the element was produced like Examples 5-8, and the durable characteristic was evaluated. A result is shown in Table 7.

[0078]The content of the impurity was measured like Example 17. The main ingredients of the impurity were 1-(4-methylphenyl) isoquinoline in Example 18, and were 1-(4-methylphenyl) isoquinoline and an acetylacetone in the comparative example 10.

[0079]

[Table 7]

	分解温度 (℃)	基板蒸着物 不純物含有量 (重量%)	半減時間 (h)
実施例 18	390	0.3	800
比較例 10	359	4.0	30

[0080]From the result of the impurity content which exists in the film which formed

membranes as shown in Table 7, in an acac object and 3 coordination objects with an acetylacetonate ligand, the thermal stability at the time of vacuum evaporation has a difference, and the direction of 3 coordination objects can lessen the pyrolysis at the time of vacuum evaporation on the same vacuum evaporation conditions. According to it, the Example 18 of the half line of the light emitting luminance of an element is overwhelmingly longer.

[0081]Except having used Ir (4CF3piq)₃ (example 19) and Ir (4mpiq)₃ (comparative example 11) as Example 19 and a <comparative example 11> luminescent material, the element was produced like Examples 5-8, and the durable characteristic was evaluated. A result is shown in Table 8.

[0082]The content of the impurity was measured like Example 17. The main ingredients of the impurity were 1-(4-trifluoro methylphenyl) isoquinoline in Example 19, and were 1-(4-methylphenyl) isoquinoline in the comparative example 11.

[0083]

[Table 8]

	昇華温度 (°C)	基板蒸着物 不純物含有量 (重量%)	半減時間 (h)
実施例 19	212	0.0	1000
比較例 11	223	1.0	50

[0084]If Ir(4CF3piq)₃ fluorinated as shown in Table 8, and Ir(4mpiq)₃ which have not been fluorinated compare, the sublimability at the time of vacuum evaporation has a difference, an impurity content will also have few fluorinated compounds and the half line of light emitting luminance will also become long.

[0085]As a result, it found out that the quantity of the decomposition product in the substrate vacuum evaporation thing after the direction of a fluoride substituted compound vapor-depositing also fell. As this cause, with the fluorinated compound, the intermolecular interaction was reduced, and when sublimation temperature fell, I think that it is main factors that evaporation temperature falls.

[0086]It turned out that the direction of that into which the luminescence life of the element also introduced fluoride becomes long.

[0087]

[Effect of the Invention]Above, like explanation, according to this invention, it excels in endurance and the light emitting device and display which maintain a long period high-intensity can be obtained by efficient light. In the case of a phosphorescence light emitting device, an initial characteristic is also improved.

[0088]The light emitting device of efficient and high durability of this invention is applicable to the product which needs [energy saving or high-intensity].As an application, the light source of a display and a lighting system, or a printer, the back light of a liquid crystal display, etc. can be considered. As a display, energy saving, high visibility, and a lightweight flat-panel display become possible. About a lighting system or a back light, the

energy saving effect by this invention is expectable.

[Translation done.]

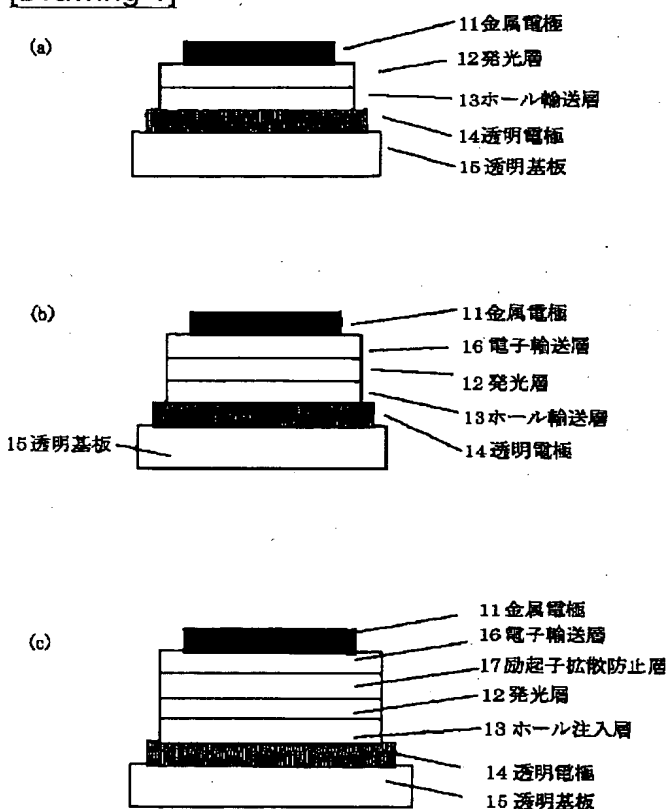
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68467

(P2003-68467A)

(43) 公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データコード(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-173528(P2002-173528)
(22) 出願日 平成14年6月14日(2002.6.14)
(31) 優先権主張番号 特願2001-181158(P2001-181158)
(32) 優先日 平成13年6月15日(2001.6.15)
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72) 発明者 岩脇 洋伸
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72) 発明者 坪山 明
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(74) 代理人 100096828
弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

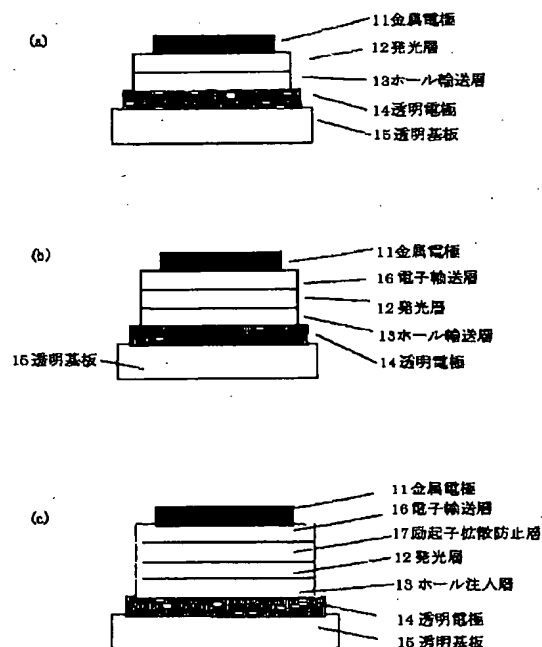
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高効率発光で、耐久性に優れ、長い期間高輝度を保つ発光素子を提供する。

【解決手段】 一対の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子において、該有機化合物層の少なくとも一層が金属配位化合物を少なくとも一種有し、該金属配位化合物を有する有機化合物層に含まれる前記金属配位化合物の分解生成物または原料物の含有量が0.5質量%以下である発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子において、該有機化合物層の少なくとも一層が金属配位化合物を少なくとも一種有し、該金属配位化合物を有する有機化合物層に含まれる前記金属配位化合物の分解生成物または原料物の含有量が0.5重量%以下であることを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記金属配位化合物の分解生成物または原料物の含有量が0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 前記金属配位化合物の分解生成物または原料物が、該金属配位化合物の合成の際に用いる配位子となる合成原料であることを特徴とする請求項1または2に記載の発光素子。

【請求項4】 前記金属配位化合物が発光材料であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の発光素子。

【請求項5】 前記金属配位化合物がイリジウム配位化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の発光素子。

【請求項6】 前記イリジウム配位化合物の配位子が有機フッ素化合物であることを特徴とする請求項5に記載の発光素子。

【請求項7】 前記金属配位化合物が燐光発光性発光材料であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の発光素子。

【請求項8】 金属配位化合物の分解生成物または原料物の含有量が0.5重量%以下になるような蒸着条件で金属配位化合物を有する有機化合物層を形成する工程を有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは素子内の金属配位化合物に由来する不純物を低減することによって安定した効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1(a)・(b)に示した[例えばMacromol. Symp. 125, 1～48 (1997) 参照]。

【0003】図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が高くなるITOなどが用いられ、透明電極14から

ホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50～200nmの膜厚が用いられる。

【0005】発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルキノリノール錯体など（代表例は、化1に示すAlq3）が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばビフェニルジアミン誘導体（代表例は、化1に示すα-NPD）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】以上の構成をした素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12/ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を經由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を經由した燐光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら, Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら, Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999))である。

【0010】これらの文献では、図1(c)に示す有機層の4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化1に示すキャリア輸送材料と燐光発光性材料である。

各材料の略称は以下の通りである。

Alq3: アルミ-キノリノール錯体

α -NPD: N4, N4'-Di-naphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-bisphenyl-4, 4'-diamine

CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

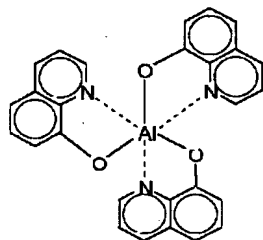
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

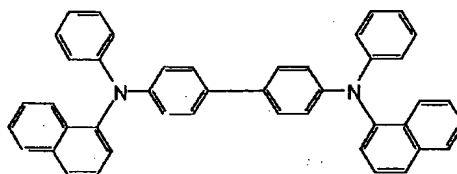
Ir(ppy)₃: イリジウム-フェニルピリミジン錯体

【0011】

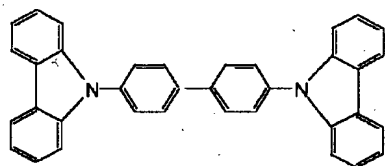
【化1】



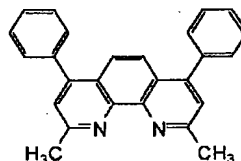
Alq3



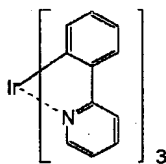
α -NPD



CBP



BCP



Ir(ppy)₃

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記、燐光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。燐光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0013】いずれにしても、燐光発光素子は高発光効率が期待されるが、一方で通電劣化が問題となる。

【0014】そこで、本発明は、高効率発光で、耐久性に優れ、長い期間高輝度を保つ発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特に金属錯体化合物に着目して、金属錯体化合物からの分解生成物が、強く初期の特性や耐久性能に影響を与えていることを見出し、

本発明を完成するに至った。

【0016】即ち、本発明の発光素子は、一対の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子において、該有機化合物層の少なくとも一層が金属配位化合物を少なくとも一種有し、該金属配位化合物を有する有機化合物層に含まれる前記金属配位化合物の分解生成物または原料物の含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下であることを特徴とする。

【0017】本発明の発光素子においては、前記金属配位化合物の分解生成物または原料物が、該金属配位化合物の合成の際に用いる配位子となる合成原料であることが好ましい。

【0018】また、前記金属配位化合物が発光材料であることが好ましい。

【0019】また、前記金属配位化合物がイリジウム配位化合物であることが好ましく、その配位子が有機フッ素化合物であることがより好ましい。

【0020】また、前記金属配位化合物が燐光発光性発光材料であることが好ましい。

【0021】更に、上記発光素子の製造方法は、金属配位化合物の分解生成物または原料物の含有量が0.5重量%以下になるような蒸着条件で金属配位化合物を有する有機化合物層を形成する工程を有することを特徴とする。

【0022】

【発明の実施の形態】EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したもの、あるいは、キャリア輸送層の材料などの劣化によるものと想定される。

【0023】本発明の発光素子は、一対の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子である。発光素子の層構成としては特に限定されず、図1に示す様な構成が挙げられる。

【0024】また、本発明の発光素子は、有機化合物層の少なくとも一層が金属配位化合物を少なくとも一種有し、金属配位化合物を有する有機化合物層に含まれる金属配位化合物の分解生成物または原料物の含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下である。金属配位化合物の分解生成物または原料物の含有量が0.5重量%以下であれば、耐久性に優れ、燐光発光を用いた発光素子の場合には、初期特性にも優れる。

【0025】本発明による燐光の判定方法は、酸素失活

するかどうかで判定した。化合物をクロロホルムに溶解し、酸素置換した溶液と窒素置換した溶液に光照射して、フォトルミネッセンスを比較すると、酸素置換した溶液は化合物に由来する発光がほとんど見られないのに対し、窒素置換した溶液はフォトルミネッセンスが確認できることで区別できる。以下、本発明の化合物については、特別の断りがない時は全てこの方法で燐光であることを確認している。

【0026】ここで、金属配位化合物の分解生成物または原料物とは、例えば金属配位化合物の合成の際に用いる配位子となる合成原料等であり、精製が不十分で最初から未反応物質として金属配位化合物中に混入しているもの、蒸着時の加熱による熱分解で発生するもののいずれをも含む。

【0027】本発明における金属配位化合物は、発光材料であることが好ましく、燐光発光性発光材料であることがより好ましく、また、イリジウム配位化合物であることが好ましく、その配位子が有機フッ素化合物であることがより好ましい。

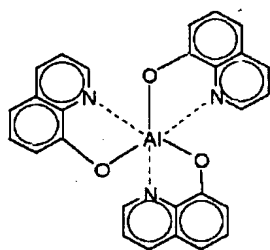
【0028】金属配位化合物及びその分解生成物または原料物は、特に限定されないが、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

Ir錯体A：イリジウム-ベンゾチエニル-4-トリフルオロメチル-ピリジン-錯体

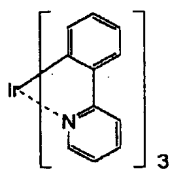
Ir錯体B：イリジウム-チエニル-4-チエニル-ピリジン-錯体

【0029】

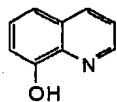
【化2】



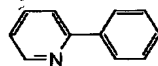
Alq3



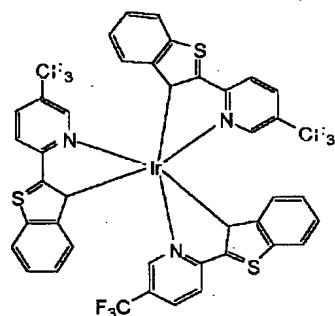
Ir(ppy)₃



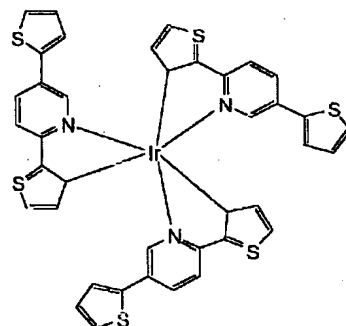
8キノリノール



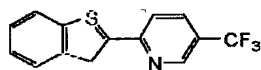
フェニルピリジン



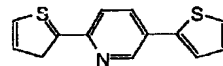
Ir 錯体A



Ir 錯体B



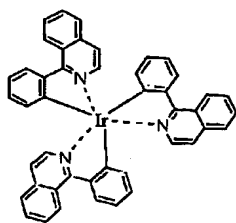
ベンゾチエニル-4-トリフルオロメチル-ピリジン



チエニル-4-チエニルピリジン

【0030】

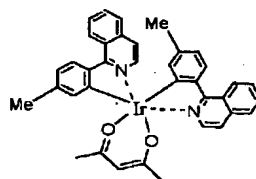
【化3】



Ir(piq)₃



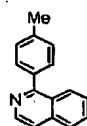
1-フェニルイソキノリン



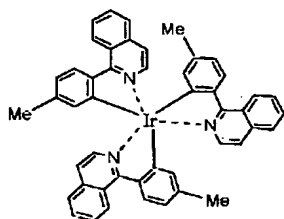
Ir(4mpiq)₂acac



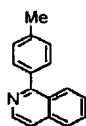
アセチルアセトン



1-(4-メチルフェニル)イソキノリン

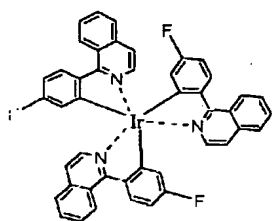


Ir(4mpiq)₃

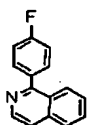


1-(4-メチルフェニル)イソキノリン

【0031】

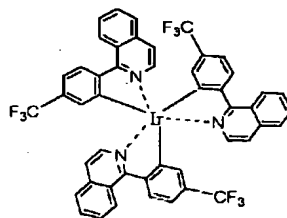


Ir(4Fpiq)₃

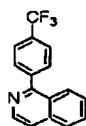


1-(4-フルオロフェニル)イソキノリン

【化4】



Ir(4CF₃piq)₃



1-(4-トリフルオロメチルフェニル)イソキノリン

【0032】 燐光発光とは、励起三重項状態からの発光であり、その発光効率を上げるには、励起三重項状態か

ら基底状態への発光遷移確率を大きくすることが重要である。

【0033】この発光遷移確率を上げるには、本発明に使用する上記発光材料のように、イリジウムや白金など原子量の大きな元素を用いる所謂重元素効果を利用するのが一般的である。さらに発光波長を可視光領域に持ってゆくには、配位子に芳香族化合物など比較的大きな分子量を持ち、かつ共役構造を持つ化合物を使うのが有効である。そのために金属・配位子ともに重い原子団を用いることになり、特にイリジウムを中心金属とする金属配位化合物などのように、発光材料の分子量が大きくなってしまふ。

【0034】一方、分子量が大きくなると真空蒸着時の昇華温度も高くなる傾向にある。本発明者の測定によると、 $\text{Ir}(\text{pic})_3$ では分子量が805であり昇華温度は267℃である。一方 Alq_3 では分子量459で、昇華温度は202℃であった。

【0035】よって、燐光発光性の金属配位化合物は、昇華温度が高くなり蒸着時の温度が高くなるために、真空蒸着時の熱分解が問題となる。特に赤色発光材料を得るために、芳香族化合物の配位子にさらに置換基を導入して π 電子の共役長を伸ばすため、さらに分子量は増大する傾向にある。よって赤色発光材料に関しては、蒸着時の熱分解がより起こりやすくなり、発光寿命などの素子特性を悪くする原因となっている。これは例えば、レニウム、白金、ユウロピウム、銅、等の他の金属配位化合物を用いた燐光発光材料のすべてに共通した問題である。

【0036】以上説明したように、使用する材料の昇華温度が低ければ蒸着温度も低くなり、蒸着時の不純物量が低下し素子に通電し発光させる際の素子寿命を長くできる。また、本発明に使用している発光材料を蒸着する際、長時間熱を加え続けると分解量が増加することを確認している。従って、蒸着温度を下げることは、大量生産の際の生産安定性という面でも重要になってくる。

【0037】本発明では、0.1nm/秒と0.5nm/秒の速度で蒸着した場合において、被蒸着物とボート内残渣について、分解物の測定を行った。その結果、加熱条件の緩やかな0.1nm/秒の方が分解物の割合が少なく、素子寿命が長くなることも見出した。

【0038】最近、イリジウムを中心金属とする金属配位化合物で、アセチルアセトナト配位子を持ち発光効率の良いものが発表された (High-efficiency electrophosphorescence devices (Chihaya Adachiら, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 11, 12 March 2001))。

【0039】しかし、アセチルアセトナト配位子を持つ金属錯体の安定性は、フェニルイソキノリンが2配位、アセチルアセトナトを1配位した金属配位化合物と、フェニルイソキノリンが三つ配位した3配位体と比較すると、3配位体を用いた素子の方が、素子の発光寿命が長

いことを見出した。上記2つの金属配位化合物を同一条件下で蒸着した場合、蒸着時のボート内残渣、基板蒸着物の両方ともに、3配位体の方が分解物割合が少ないことが判った。このことは、アセチルアセトナト配位子を持つ2配位体は3配位体に比べて蒸着時の熱分解が多いことを示している。

【0040】以上述べたように、昇華させる金属配位化合物の熱分解を低減させることが重要になってくる。そこで本発明ではさらに、配位子にフッ素を導入しこの昇華温度を低下させ昇華時の熱分解を低減させることを試みた。

【0041】

【実施例】以下、実施例を示しながら本発明を説明する。

【0042】尚、発光素子の寿命 (耐久特性) の測定は、初期発光強度を1000cd/m²に合わせて、発光輝度の減少を測定し、500cd/m²になるまでの時間を測定した。

【0043】<実施例1~4、比較例1~2>以下に示す層構成の素子を作製した。

ガラス基板/ITO (70nm)/ α NPD (50nm)/ Alq_3 (50nm)/ AlLi (Li1.8重量%, 3nm)/Al (100nm)

【0044】有機化合物層からAl電極は、真空蒸着法 (真空度 10^{-4} Pa以下) で形成した。

【0045】金属配位化合物である Alq_3 に関して、純度が99.9%以上であることを確認し、 Alq_3 の分解性生物である配位子にプロトンが付加された、8-キノリノールが不純物として存在しないことも確認した。更に、蒸着された Alq_3 層を検査したが、これにも8-キノリノールが存在しないことを確認した。

【0046】 Alq_3 層形成時に、8-キノリノールを表1に示す割合で共蒸着した。

【0047】これらの素子に電圧を印加すると Alq_3 からの発光が確認された。また、10mA/cm²の直流電流を、ITOを陽極として、乾燥窒素中で印加して、耐久特性を評価した。結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

	8キノリノール含有量 (重量%)	半減時間 (hr)
実施例1	0.05	750
実施例2	0.10	800
実施例3	0.30	550
実施例4	0.50	500
比較例1	1	120
比較例2	2	50

【0049】表1に示す様に、8キノリノールの含有量が0.5重量%以下で耐久性が特に良好になり、0.1重量%でさらに良くなっており、8キノリノールの含有量が耐久性能に強く影響していることがわかった。特

に、8キノリノールはAlq3金属配位化合物の配位子と水素原子以外は同じ形状をしており、金属配位化合物と会合しやすく電流特性や発光特性を阻害すると考えられる。それら阻害因子である金属配位化合物の配位子に由来する化合物を取り除くことが重要である。

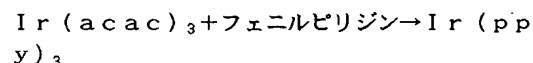
【0050】本実施例では、故意に8キノリノールを混入させたが、現実にはAlq3蒸着時に8キノリノールが混入されるのは、精製が不十分で蒸着前から材料中に8キノリノールが未反応物質として残っている場合と、蒸着時に加熱され、その熱で分解される場合が考えられる。

【0051】いずれにせよ、耐久性能は金属配位化合物の分解生成物の含有量が、0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下が良い。

【0052】＜実施例5～8、比較例3～4＞以下に示す層構成の燐光発光素子を作製した。

ガラス基板/ITO(70nm)/αNPD(50nm)/CBP:Ir(ppy)₃(7%)/BCP(20nm)/Alq3(50nm)/AlLi(Li1.8重量%、3nm)/Al(100nm)

【0053】本実施例に用いられるIr(ppy)₃は、Ir(acac)₃(トリス-アセチルアセトナト-イリジウム錯体)を用いて、以下の合成経路で合成した。



【0054】前実施例の様に、金属配位化合物であるIr(ppy)₃とAlq3を99.9%以上の純度に精製した。また、前実施例と同様にして、CBP:Ir(ppy)₃層形成時に、フェニルピリジンを表2に示す割合で混入させた。

【0055】これらの素子に電圧を印加するとIr(ppy)₃からの発光が確認された。また、前実施例と同様に、耐久特性を評価した。結果を表2に示す。

【0056】

【表2】

	フェニルピリジン含有量 (重量%)	半減時間 (hr)
実施例5	0.05	250
実施例6	0.10	240
実施例7	0.30	140
実施例8	0.50	140
比較例3	1	50
比較例4	2	55

【0057】表2に示す様に、実施例1～4と同様、耐久性能を向上させるためには、金属配位化合物であるIr(ppy)₃からの分解生成物であるフェニルピリジンの含有量が、0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下が良い。

【0058】また、この燐光発光素子では、初期特性が分解生成物が0.5重量%以下で著しく改善される。す

なわちフェニルピリジン含有量が0.5重量%と1.0重量%を比較すると同じ電圧をかけた場合に、発光輝度が2倍以上になる。この不純物の濃度が低い場合の初期特性が改善する現象は、実施例1～4の蛍光発光素子にはない現象であり、燐光発光素子特有の現象である。

【0059】本実施例により、燐光発光素子にも、本発明が有用であることが確認された。さらに、蛍光素子にはない初期特性も改善されることが明らかになった。

【0060】＜実施例9～12、比較例5～6＞発光材料として化2に示すIr錯体B(純度99.9%以上)を用い、チエニル-4-チエニル-ピリジンを表3に示す割合で混入させた以外は実施例5～8と同様にして素子を作製し、耐久特性を評価した。結果を表3に示す。

【0061】

【表3】

	チエニル-4-チエニル- ピリジン含有量 (重量%)	半減時間 (hr)
実施例9	0.05	350
実施例10	0.10	360
実施例11	0.30	140
実施例12	0.50	140
比較例5	1	50
比較例6	2	45

【0062】＜実施例13～15、比較例7＞実施例5～8と同様の材料を用いて、同様の層構成の燐光発光素子を作製した。但し、発光材料であるIr(ppy)₃は、カラム精製したもの、再結晶にて生成した物、昇華生成した物の3種を用い、精製度の差により蒸着前の純度に差を持たせた。

【0063】予備実験として、ガラス基板にホスト材料とともにIr(ppy)₃を真空蒸着した物を成分分析すると、1%(比較例7)、0.5%(実施例15)、0.2%(実施例14)、0.07%(実施例13)であった。これら不純物は、フェニルピリジンが主成分であった。

【0064】これらの素子を用いて、これまでの実施例同様、耐久特性を評価した。結果を表4に示す。

【0065】

【表4】

	不純物含有量 (重量%)	半減時間 (hr)
実施例13	0.07	380
実施例14	0.20	240
実施例15	0.50	200
比較例7	1	60

【0066】表4に示す様に、これまでの実施例と同様、本実施例においても、不純物(フェニルピリジン)含有量が0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下で、耐久性能が著しく向上することが明らかになった。

【0067】＜実施例16，比較例8＞実施例5～8と同様の材料を用いて、同様の層構成の発光発光素子を作製した。本実施例では、発光層の真空蒸着時の速度を0.1nm/秒（実施例16）と0.7nm/秒（比較例7）とした。

【0068】予備実験として、ガラス基板上に発光層を蒸着した物を分析したところ、不純物含有量が0.1nm/秒（実施例16）では0.2重量%、0.7nm/秒（比較例7）では0.7重量%であった。不純物の主成分は、フェニルピリジンであった。

【0069】これらの素子を用いて、これまでの実施例同様、耐久特性を評価した。結果を表5に示す。

【0070】

【表5】

	配位子含有量 (重量%)	半減時間 (hr)
実施例16	0.20	200
比較例8	0.70	60

【0071】表5に示す様に、蒸着速度による不純物（フェニルピリジン）濃度の差で、耐久性能が異なる。この理由は、真空蒸着の速度により、金属から外れた配

	不純物含有量		半減時間 (h)	蒸着時の温度 (℃)
	ボート内残渣 (重量%)	基板蒸着物 (重量%)		
実施例17	0.3	0.3	600	309
比較例9	4.0	3.0	50	335

【0076】表6に示す様に、蒸着速度による不純物濃度の差で、耐久性能が異なる。この理由は、実施例16と同様に真空蒸着の速度により、金属から外れた配位子が主たる成分の不純物が、同時に蒸着される程度に差が生じ、耐久性能を低下させたためである。

【0077】＜実施例18，比較例10＞発光材料としてIr(4mpiq)3（実施例18）、Ir(4mpiq)2acac（比較例10）を用いた以外は実施例5～8と同様にして素子を作製し、耐久特性を評価した。結果を表7に示す。

【0078】尚、不純物の含有量は実施例17と同様にして測定した。不純物の主成分は、実施例18では1-（4-メチルフェニル）イソキノリン、比較例10では1-（4-メチルフェニル）イソキノリンとアセチルアセトンであった。

【0079】

【表7】

	分解温度 (℃)	基板蒸着物 不純物含有量 (重量%)	半減時間 (h)
実施例18	390	0.3	800
比較例10	359	4.0	30

【0080】表7に示す様に成膜した膜中に存在する不純物含有量の結果から、アセチルアセトナト配位子があ

り、配位子が主たる成分の不純物が、同時に蒸着される程度に差が生じ、耐久性能を低下させたためである。

【0072】＜実施例17，比較例9＞発光材料としてIr(piq)3を用い、発光層の真空蒸着速度を0.1nm/秒（実施例17）、0.5nm/秒（比較例9）とした以外は実施例5～8と同様にして素子を作製した。

【0073】別途ガラス基板上に発光層として蒸着した膜を分析したところ、不純物含有量が実施例17では0.3重量%、比較例9では3.0重量%であり、不純物の主成分は、1-フェニルイソキノリンであった。尚、分析方法は成膜した膜をクロロフォルムで洗い流し、洗液をメタノールを溶離液として高圧液体クロマトグラフィー（日本分光製 紫外線検出器UV-970を使用）にかけた。不純物の含有量（重量%）は検出器の出力する成分ピークの面積を単純に比較して求めた。

【0074】これらの素子を用いて、これまでの実施例同様、耐久特性を評価した。結果を表6に示す。

【0075】

【表6】

るacac体と3配位体では、蒸着時の熱安定性に違いがあり、3配位体の方が同一蒸着条件では蒸着時の熱分解を少なくすることができる。それに応じて素子の発光輝度の半減時間は、実施例18の方が圧倒的に長い。

【0081】＜実施例19，比較例11＞発光材料としてIr(4CF3piq)3（実施例19）とIr(4mpiq)3（比較例11）を用いた以外は実施例5～8と同様にして素子を作製し、耐久特性を評価した。結果を表8に示す。

【0082】尚、不純物の含有量は実施例17と同様にして測定した。不純物の主成分は、実施例19では1-（4-トリフルオロメチルフェニル）イソキノリン、比較例11では1-（4-メチルフェニル）イソキノリンであった。

【0083】

【表8】

	昇華温度 (℃)	基板蒸着物 不純物含有量 (重量%)	半減時間 (h)
実施例19	212	0.0	1000
比較例11	223	1.0	50

【0084】表8に示す様にフッ素化したIr(4CF3piq)3とフッ素化していないIr(4mpiq)3と比較すると、蒸着時の昇華性に違いがあり、フッ素

化合物の方が不純物含有量も少なく、発光輝度の半減時間も長くなる。

【0085】この結果、フッ素置換化合物の方が蒸着後の基板蒸着物中の分解物の量も低下することを見出した。この原因として、フッ素化合物では分子間相互作用が低減され、昇華温度が低下したことにより、蒸着温度が低下することが主要な要因であると考えている。

【0086】さらに、素子の発光寿命もフッ素を導入したものが、長くなることがわかった。

【0087】

【発明の効果】以上説明のように、本発明によれば、高効率発光で、耐久性に優れ、長い期間高輝度を保つ発光素子及び表示装置を得ることができる。更に、燐光発光素子の場合には、初期特性も改善される。

【0088】本発明の高効率・高耐久性の発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能であ

る。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

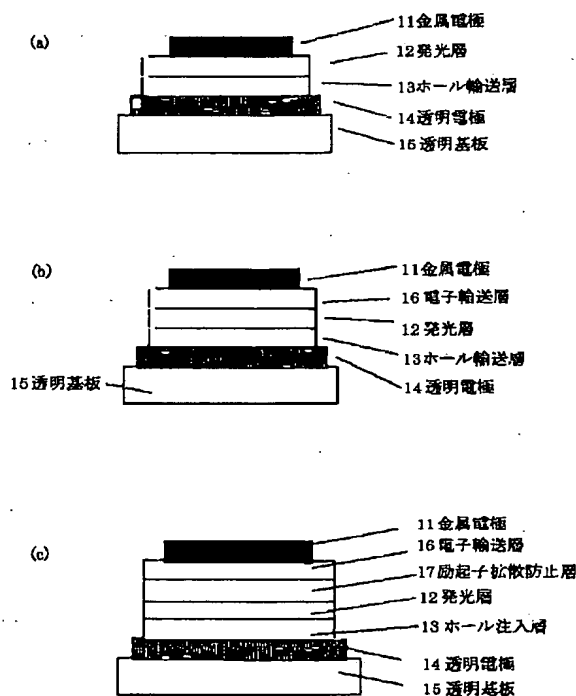
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 11 金属電極
- 12 発光層
- 13 ホール輸送層
- 14 透明電極
- 15 透明基板
- 16 電子輸送層
- 17 励起子拡散防止層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岡田 伸二郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 滝口 隆雄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 井川 悟史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 鎌谷 淳
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 森山 孝志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 三浦 聖志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 古郡 学
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 DB03